

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/014541 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 19/00,
C07C 69/54, 67/00, 67/08(DE). STACHOWIAK, Jan-Mirco [DE/DE]; Freisen-
bruchstrasse 32, 45279 Essen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008105

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juli 2003 (24.07.2003)(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US
— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US(30) Angaben zur Priorität:
102 35 643.2 2. August 2002 (02.08.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FIES, Matthias
[DE/DE]; Dahlcinstrasse 26, 47800 Krefeld (DE).
KLASSE, Ronald [DE/DE]; Naheweg 25, 40699 ErkrathZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MONITORING THE STABILITY OF VINYLOGOUS COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: ÜBERWACHUNG DER STABILITÄT VON VINYLOGEN VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for monitoring the stability of compositions and reaction mixtures containing viny-
logous compounds, especially (meth)acrylic acid and/or (meth)acrylate. According to said method, the content of dissolved oxygen
in the composition or in the reaction mixture is established and compared with pre-determined reference values. An incipient or
imminent polymerisation is identified as early as possible, namely a long time before the polymerisation actually begins. The mon-
itoring can be carried out both during the storage and the transport and also during the reactions, especially during the esterification
of (meth)acrylic acid with monohydric or polyhydric alcohols, in a simple, cost-effective and especially reliable manner.(57) Zusammenfassung: Das Verfahren dient zum Überwachen der Stabilität von Zusammensetzungen und Reaktionsgemischen,
die vinyloge Verbindungen, insbesondere (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylate, enthalten. Man stellt den Gehalt an gelöstem
Sauerstoff in der Zusammensetzung beziehungsweise in dem Reaktionsgemisch fest und vergleicht ihn mit vorgegebenen Referenz-
werten. Eine beginnende oder drohende Polymerisation wird so früh wie möglich erkannt und zwar schon längere Zeit, bevor die
Polymerisation überhaupt beginnt. Die Überwachung kann sowohl während der Lagerung und des Transportes als auch während der
Durchführung von Reaktionen, insbesondere während der Veresterung von (Meth)acrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen,
auf einfache und kostengünstige und insbesondere sichere Weise durchgeführt werden. Es wird vorgeschlagen, die Zusammenfas-
sung ohne Zeichnung zu veröffentlichen.

WO 2004/014541 A1

Überwachung der Stabilität von vinylogenen Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Überwachen der Stabilität von Zusammensetzungen und Reaktionsgemischen, die vinyloge Verbindungen, insbesondere (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylate, enthalten. Mit den Begriffen (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylate werden im Folgenden Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. Acrylate und/oder Methacrylate bezeichnet. Überwacht werden soll die Stabilität dieser Zusammensetzungen und Reaktionsgemische gegenüber Polymerisation.

Im Folgenden wird die Erfindung im Zusammenhang mit (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylaten erläutert, obwohl die Erfindung nicht auf diese Substanzen eingeschränkt ist, sondern bei sämtlichen vinylogenen Verbindungen angewandt werden kann, bei welchen gleiche oder ähnliche Probleme auftreten.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Überwachungsverfahren mit Vorteil bei der Herstellung von Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen durch Umsetzung der Reaktanden in Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von Polymerisationsinhibitoren zum Reaktionsgemisch sowie beim Lagern und beim Transport der Ausgangsprodukte sowie der Reaktionsprodukte einsetzbar.

Die Lagerung und reaktive Umsetzung von (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylaten in großen Lagertanks bzw. Reaktionskesseln ist problematisch aufgrund der Neigung dieser Verbindungen zur Polymerisation. Eine ungewollte und meist auch unkontrollierte Polymerisation führt nicht nur zum Verlust dieses Rohstoffes, sondern stellt durch ihre Exothermie und den dadurch bedingt möglicherweise explosionsartigen Verlauf eine Gefahr für Personen und Sachen dar, die sich im Bereich des Lagertanks bzw. Reaktionsbehälters befinden.

Um die Gefahr einer unerwünschten Polymerisation zu vermindern, setzt man der (Meth)acrylsäure bzw. den (Meth)acrylaten Inhibitoren zu, die unter bestimmten Bedingungen in der Lage sind, eine auftretende, meist radikalisch verlaufende Polymerisation zu beenden. Der am häufigsten verwendete Inhibitor hierfür ist Hydrochinonmonomethylether (MeHQ). Allgemein können als Polymerisationsinhibitoren sowohl einzelne Verbindungen als auch mehrere Komponenten aus der Klasse der alpha-substituierten Phenolverbindungen

eingesetzt werden. Als Beispiele genannt seien vergleichsweise schwer flüchtige Verbindungen auf Basis entsprechend substituierter einwertiger oder mehrwertiger Phenole, wobei als mehrwertige Phenolverbindungen insbesondere zweiwertige Phenoltypen von der Art der di-substituierten Hydrochinonderivate in Betracht kommen. Weitere Beispiele sind p-Methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-p-kresol und/oder tert.-Butylbrenzkatechin sowie 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon.

Der Polymerisationsinhibitor bzw. gegebenenfalls das Inhibitorgemisch wird dem Reaktionsgemisch üblicherweise in Mengen von 200 bis 10 000 ppm und bevorzugt im Bereich von etwa 300 bis 2000 ppm zugesetzt. Die Zahlenangaben beziehen sich dabei jeweils auf das Gewicht des aus (Meth)acrylsäure und polyfunktionellen Alkoholen bestehenden Reaktionsgemisches.

Als zu veresternde Polyalkohole seien beispielsweise genannt: Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, Dimerdiol, zum Beispiel "Sovermol 908" (Handelsname der Fa. Cognis), Neopentylglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dimethylolpropan, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Trimethylolathan, Hexantriol-1,3,5 und Pentaerythrit.

Trotz der Anwesenheit von Inhibitoren ist es jedoch notwendig, gelagerte (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylate ständig zu überwachen, um eine trotz Inhibierung stattfindende Polymerisation so schnell wie möglich zu erkennen und erforderliche Gegenmaßnahmen einleiten zu können.

In der Praxis sind hierzu verschiedene Verfahren bekannt:

Das am häufigsten angewandte Verfahren bedient sich der Überwachung der Temperatur der gelagerten (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylate. Zur Detektion einer stattfindenden Polymerisation wird hier der Effekt ausgenutzt, daß die freiwerdende Reaktionswärme der Polymerisation zu einem Temperaturanstieg des gelagerten Materials führt. Durch Verwendung von Temperaturfühlern innerhalb des Lagertanks kann ein solcher Temperaturanstieg registriert und eine beginnende Polymerisation erkannt werden. Dieses Verfahren ist beschrieben in der Firmenbroschüre "Acrylic Acid – A Summary of Safety and Handling", Rohm & Haas Company, 3. Aufl., S. 13.

Ein anderes Verfahren bedient sich der Messung der Extinktion des gelagerten Materials in Bezug auf sichtbares Licht. Diesem Verfahren liegt der Effekt

zugrunde, daß Poly(meth)acrylsäure und Poly(meth)acrylate in den jeweiligen Monomeren unlöslich sind und daher eine Trübung des gelagerten Materials verursachen oder zu einer Änderung des Brechungsindex führen. Entsprechende optische Sensoren sind daher in der Lage, eine bereits stattfindende Polymerisation zu erkennen.

Bei einem weiteren Verfahren wird eine Polymerisation durch den Anstieg der Viskosität erkannt. Dieser Anstieg kann beispielsweise durch den erhöhten Energieeintrag eines die Flüssigkeit durchmischenden Rührers festgestellt werden, der durch die erhöhte Leistungsaufnahme des Rührermotors gemessen werden kann.

Die aufgeführten Verfahren weisen jedoch den wesentlichen Nachteil auf, dass es in der Regel nicht möglich ist, das von der Polymerisation betroffene Material durch geeignete Gegenmaßnahmen zu retten.

Die im Stand der Technik eingesetzten Sensoren sprechen nämlich erst an, wenn eine Polymerisation bereits begonnen hat und eine große Menge an Monomeren bereits zum Polymer umgesetzt worden ist, da Effekte wie Temperaturanstieg oder Eintrübung erst dann messbar sind. Das Gleiche gilt für die Überwachung der Viskosität.

Da es in der Regel nicht möglich ist, teilpolymerisiertes Material in der Produktion einzusetzen oder als Produkt auf dem Markt zu verkaufen, ist das betroffene Material vom wirtschaftlichen Standpunkt aus verloren.

Es ist daher wünschenswert, eine Polymerisation so früh wie möglich zu erkennen. Idealerweise sollten sogar bestimmte Konditionen, die zur Polymerisation führen können, erkannt werden, noch bevor die eigentliche Polymerisation überhaupt eintritt. Nur in diesem Fall ist es möglich, das betroffene Material werterhaltend zu retten.

Diese Überlegungen gelten nicht nur für die Lagerung und den Transport von vinylogenen Verbindungen, sondern in verstärktem Maße für Reaktionsverfahren, insbesondere für die Herstellung von Estern der (Meth)acrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen und/oder Epoxiden, sei es durch Veresterung, Umesterung oder ringöffnende Addition von (Meth)acrylsäure an end- oder innenständigen Epoxiden. Bei der Veresterung werden die Reaktanden in

Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren unter erhöhter Temperatur und gegebenenfalls vermindertem Druck zu den Estern umgesetzt. Einerseits wird das Reaktionsgemisch durch die erhöhte Temperatur destabilisiert, so dass eine Polymerisation eher auftritt. Andererseits ist es bekannt, dass die üblicherweise eingesetzten Polymerisationsinhibitoren durch den in dem Reaktionsgemisch gelösten freien Sauerstoff aktiviert werden. Unter vermindertem Druck, der zur Ausschleusung des Veresterungswassers erforderlich ist, sinkt der Gehalt an gelöstem freien Sauerstoff jedoch ab, so dass auch aus diesem Grunde eine Destabilisierung eher als bei vinylogenen Verbindungen auftritt, die in der Kälte und unter Normaldruck gelagert werden. Deshalb sind Maßnahmen zum Überwachen und Verhindern einer Polymerisation während solcher Reaktionsverfahren von besonderer Bedeutung.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, beim Überwachungsverfahren der eingangs genannten Art eine beginnende oder drohende Polymerisation so früh wie möglich zu erkennen und zwar möglichst schon längere Zeit, bevor die Polymerisation überhaupt beginnt. Die Überwachung soll sowohl während der Lagerung und des Transportes als auch während der Durchführung von Reaktionen, insbesondere während der Veresterung von (Meth)acrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, auf einfache und kostengünstige und insbesondere sichere Weise durchführbar sein.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren zum Überwachen der Stabilität von Zusammensetzungen und Reaktionsgemischen, die vinyloge Verbindungen enthalten, erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff in der Zusammensetzung bzw. in dem Reaktionsgemisch feststellt und mit vorgegebenen Referenzwerten vergleicht.

Die Referenzwerte geben für bestimmte Konzentrationen von gelöstem Sauerstoff unter den vorgegebenen Bedingungen wie beispielsweise und insbesondere bei bestimmten Temperaturen an, wie sicher der Zustand des überwachten Systems gegenüber einer Polymerisation ist und wie weit der aktuelle Zustand des Systems von Bedingungen entfernt ist, die eine hohe Gefahr der Polymerisation bedeuten. So ist die Gefahr einer Polymerisation besonders hoch, wenn kein oder praktisch kein gelöster Sauerstoff in dem untersuchten System mehr feststellbar ist. Andererseits ist das überwachte System um so sicherer und stabiler, je mehr gelöster Sauerstoff in dem überwachten System festgestellt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet eine einfache Möglichkeit, bei der Lagerung oder chemischen Umsetzung von (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylaten und anderen vinylogenen Verbindungen Bedingungen zu detektieren, die zu einer Polymerisation des Materials führen können, und eröffnet dem Anwender so die Möglichkeit, bereits Gegenmaßnahmen zu ergreifen, noch bevor eine Polymerisation überhaupt beginnt. Das erfindungsgemäße Verfahren bedient sich der Tatsache, dass der Polymerisationsinhibitor seine inhibierende Wirkung nur dann entfalten kann, wenn gleichzeitig eine ausreichende Menge an molekularem Sauerstoff in dem zu stabilisierenden Material gelöst ist. Tatsächlich ist der Mangel an gelöstem Sauerstoff die häufigste Ursache für eine unerwünschte Polymerisation trotz ausreichendem Gehalt an Polymerisationsinhibitor.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es also wesentlich, den Gehalt an molekularem Sauerstoff, der in dem betreffenden vinylogenen, insbesondere (Meth)acryl-Material gelöst ist, zu messen und durch anschließenden Vergleich mit einem Referenzwert das Risiko einer Polymerisation abzuschätzen und gegebenenfalls Gegenmaßnahmen einzuleiten.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich, wie bereits erwähnt, nicht nur für die Lagerung und den Transport, sondern ebenso bei laufenden Reaktionen anwenden und ist insbesondere für solche Reaktionen geeignet, die unter vermindertem Druck ablaufen, da in der Regel hier der Sauerstoffgehalt im Reaktionsgemisch stark vermindert ist und dadurch eine erhöhte Gefahr für eine Polymerisation besteht.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorgeschlagen, dass man aus dem festgestellten Gehalt an gelöstem Sauerstoff und der Verbrauchsrate für den Sauerstoff unter den vorgegebenen Bedingungen, insbesondere bei der vorgegebenen Temperatur, die Zeitdauer bis zum vollständigen Verbrauch des gelösten Sauerstoffs bestimmt. Die auf diese Weise ermittelte Zeitdauer gibt den zeitlichen Rahmen an, in welchem Gegenmaßnahmen ergriffen werden müssen, die zum Beispiel in einer Zufuhr von Sauerstoff oder Luft oder in einer Steigerung der Durchflussrate dieser Gase liegen können. Spätestens nach Ablauf dieser Zeitdauer besteht eine hohe Gefahr, dass die Polymerisation, im schlimmsten Falle explosionsartig, einsetzt. Wenn die Überwachung bei einer laufenden Reaktion vorgenommen wird, kann durch Vergleich der ermittelten Zeitdauer bis zum vollständigen Verbrauch des

gelösten Sauerstoffs mit der Zeitdauer bis zur Beendigung der Reaktion festgestellt werden, ob überhaupt noch Gegenmaßnahmen ergriffen werden müssen oder ob der bereits vorhandene Sauerstoff bis zum Schluss der Reaktion noch ausreicht.

Um eventuelle gefährliche Änderungen der Polymerisationsneigung ohne zeitliche Verzögerungen sofort zu erkennen, ist es weiterhin von Vorteil, wenn man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff kontinuierlich feststellt und den Vergleich des festgestellten Gehaltes mit Referenzwerten insbesondere ebenfalls kontinuierlich vornimmt. Wenn der Vergleich ergibt, dass ein gefährlicher Zustand vorliegt, kann weiterhin mit Vorteil ein automatisches Warnsignal (optisch und/oder akustisch) gegeben und insbesondere auch automatisch die entsprechende geeignete Gegenmaßnahme eingeleitet werden. Diese Maßnahme kann beispielsweise in einer Verstärkung der Zufuhr von Luft oder Sauerstoff liegen.

Wie bereits oben ausgeführt worden ist, setzt man das erfindungsgemäße Verfahren mit besonderem Vorteil bei laufenden Reaktionen ein, die insbesondere unter vermindertem Druck durchgeführt werden, da in diesem Fall nur relativ wenig Sauerstoff im Reaktionsgemisch lösbar ist, so dass eine erhöhte Gefahr der Polymerisation besteht.

Der Gehalt an gelöstem Sauerstoff kann im erfindungsgemäßen Verfahren auf unterschiedliche Weise festgestellt werden. Möglich ist es, diesen Gehalt mit einem geeigneten Sauerstoffsensor zu messen. Dabei kann der Gehalt an gelöstem Sauerstoff amperometrisch bestimmt werden. Unter einem amperometrischen Sensor wird eine einsatzbereite Messzelle verstanden, die für Konzentrationsmessungen von kathodisch reduzierbaren oder anodisch oxidierbaren chemischen Verbindungen verwendet werden. Bekannt sind beispielsweise amperometrische Sauerstoff-Sensoren.

Möglich ist es auch, den Gehalt an gelöstem Sauerstoff mittels Titration zu bestimmen. Schließlich kann man auch den Gehalt an gelöstem Sauerstoff mittels spektroskopischer Methoden, insbesondere im IR- und NIR-Spektralbereich, bestimmen.

Erfindungsgemäß ist es weiterhin möglich, dass man die Feststellung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff innerhalb der zu untersuchenden Zusammensetzung beziehungsweise im Reaktionsgefäß vornimmt. Alternativ oder

zusätzlich kann man auch einen Teil der Zusammensetzung beziehungsweise des Reaktionsgemisches, insbesondere laufend, aus dem Reaktionsbehälter herausführen, durch eine Messzelle leiten, dort den Gehalt an gelöstem Sauerstoff feststellen und vorzugsweise den genannten Teil wieder in den Reaktionsbehälter zurückführen.

Von besonderem Vorteil ist es weiterhin, wenn man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff an mehreren unterschiedlichen Orten innerhalb der Zusammensetzung beziehungsweise innerhalb des Reaktionsgemisches feststellt. Im allgemeinen ist nämlich der Sauerstoffgehalt innerhalb der Zusammensetzung beziehungsweise innerhalb des Reaktionsbehälters nicht an allen Stellen gleich. Im oberen Bereich führt der besonders niedrige Druck zum Beispiel zu einem verminderten Gehalt an gelösten Gasen und auch an Sauerstoff. Im unteren Bereich des Behälters liegt im allgemeinen ein erhöhter Sauerstoffgehalt infolge des höheren Druckes vor. Falls doch, wie es üblich ist, Luft oder ein anderes Sauerstoffgemisch in den unteren Bereich des Behälters eingeblasen wird, ist der Sauerstoffgehalt im Bereich dieser Düsen eventuell jedoch nicht so hoch, wie es infolge des herrschenden Druckes anzunehmen ist, da das Gas noch zu wenig Zeit hatte, sich zu lösen. Aus diesen Gründen ist es von Vorteil, den Sauerstoffgehalt an unterschiedlichen Stellen zu bestimmen. Auch eine lokale Verarmung an gelöstem Sauerstoff kann im Hinblick auf eine Polymerisation gefährlich sein. Daher wird weiterhin vorgeschlagen, dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff im oberen Bereich der Flüssigphase der Zusammensetzung beziehungsweise des Reaktionsgemisches feststellt. Entsprechend ist es von Vorteil, wenn man den Sauerstoffgehalt im unteren Bereich feststellt.

Die Brennbarkeit und eventuelle Explosionsgefahr von Acrylsäuredämpfen in Anwesenheit von Sauerstoff oberhalb des Flüssigkeitsspiegels der Zusammensetzung beziehungsweise des Reaktionsgemisches lassen es ratsam erscheinen, mit relativ niedrigen Gehalten an freiem Sauerstoff in der Flüssigphase zu arbeiten, um in der Gasphase einen entsprechend niedrigen Sauerstoffgehalt zu erreichen. Diese Forderung steht jedoch im Gegensatz zum Ziel, zur Stabilisierung eine möglichst hohe Konzentration an freiem Sauerstoff in der Flüssigphase vorzusehen. Zweckmäßig ist es daher, wenn der Sauerstoffgehalt in der Gasphase mit dem Sauerstoffgehalt in der Flüssigphase sorgfältig abgestimmt ist, um optimale Arbeitsbedingungen einzustellen, welche beiden Forderungen in ausreichendem Maße gerecht werden. Dazu ist es von Vorteil, wenn man neben der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in der

Flüssigphase zusätzlich den Sauerstoffgehalt oberhalb der Flüssigphase feststellt, insbesondere mittels eines Sensors. Dann lässt sich auf einfache Weise der Sauerstoffgehalt im System so einstellen, dass einerseits eine Sicherheit gegenüber einer Polymerisation in der Flüssigphase besteht und andererseits der Sauerstoffgehalt in der Gasphase unterhalb der Explosionsgrenze bleibt.

Schließlich wird noch vorgeschlagen, dass man das erfindungsgemäße Überwachungsverfahren während der Herstellung von (Meth)acrylsäureestern ein- oder mehrwertiger Alkohole durch Veresterung der Reaktanden, insbesondere unter vermindertem Druck, durchführt.

Ein Beispiel für die vorgegebenen Referenzwerte, mit denen der gemessene Gehalt an gelöstem Sauerstoff verglichen werden kann, ist in Figur 1 dargestellt. Aufgetragen ist hier in doppelt logarithmischer Darstellung der Verbrauch an in Acrylsäure gelöstem Sauerstoff in ppm pro Stunde gegenüber unterschiedlichen Temperaturen in °C, wobei von einer Anfangskonzentration von 50 ppm Sauerstoff ausgegangen worden ist. Wird erfindungsgemäß der Gehalt an gelöstem Sauerstoff in Acrylsäure bestimmt, so lässt sich mit diesen Werten bei der gegebenen Temperatur der Acrylsäure der Verbrauch an Sauerstoff ablesen und damit die Zeitdauer berechnen, nach welcher ohne weitere Zufuhr an Sauerstoff kein Sauerstoff mehr in der flüssigen Acrylsäure vorhanden ist. Diese Zeitdauer gibt zum einen ein Maß für die Sicherheit gegen eine ungewollte Polymerisation und gibt zum anderen die Zeitdauer an, in welcher Gegenmaßnahmen ergriffen werden müssen.

Das erfindungsgemäße Überwachungsverfahren lässt sich nicht nur während der Reaktion von (Meth)acrylsäure mit den ein- oder mehrwertigen Alkoholen, sondern auch für die Lagerung der (Meth)acrylsäure sowie für die Lagerung und den Transport des hergestellten Produktes, also des (Meth)acrylsäureesters mit Vorteil einsetzen. Um auf jeden Fall mit Sicherheit eine Polymerisation zu verhindern, sollte der Gehalt an gelöstem Sauerstoff nicht unter 5 ppm sinken.

Während der Reaktion der Acrylsäure mit dem ein- oder mehrwertigen Alkohol wird in an sich bekannter Weise Luft oder ein anderes sauerstoffhaltiges Gas durch das flüssige Reaktionsgemisch feinperlig durchgeblasen. Auch nach Abschluss der Reaktion sollte weiterhin dieses Gas durchgeblasen werden, um eine Polymerisation zu verhindern. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Überwachungsverfahrens kann festgestellt werden, wann das Durchblasen des

Gases beendet werden kann. Auf diese Weise wird nicht zu viel Sauerstoff in das Produkt eingetragen und damit eine Produktschädigung, die sich als eine Verfärbung zeigt, mit hoher Sicherheit vermieden.

Auch während der Lagerung des Ausgangsproduktes oder des Endproduktes ist es empfehlenswert, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren den Sauerstoffgehalt zu messen, um festzustellen, wann erneut Luft eingeblasen werden müsste. Damit wird eine erheblich sicherere und dennoch wirtschaftlichere Handhabung als im Stand der Technik erreicht, in welchem nur auf die Temperaturänderung geachtet wird.

Beispiele gemäß der ErfindungBeispiel 1: Lösungsmittelfreie Veresterung

779,8 g Acrylsäure (Fa. Merck, Hohenbrunn), 760,5 g ethoxyliertes Trimethylolpropan (OH-Zahl 680 mg KOH / g; Fa. Perstorp, Schweden), 53,9 g p-Toluolsulfonsäure (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen) als Katalysator und 2,48 g Di-tert.-butylhydrochinon (Fa. Sigma-Aldrich) als Inhibitor wurden in einem 2-l-Kolben zur Reaktion gebracht.

Die Veresterung wurde unter Durchleiten von Luft (25 l/h) und unter Wasserabtrennung durchgeführt. Bei einer Temperatur von 75 °C und einem im Verlauf der Reaktion von 125 auf 10 hPa abnehmenden Druck p betrug die Reaktionszeit 10 Stunden. Ein Rohprodukt mit folgenden Eigenschaften wurde erhalten:

Säurezahl: 18 mg KOH / g
OH-Zahl: 23 mg KOH / g
Gardner-Farbzahl: 4
Wassergehalt: 0,1 %

Der während der Reaktion potentiometrisch ermittelte Gehalt an gelöstem Sauerstoff in Abhängigkeit vom Druck ist aus der nachfolgenden Tabelle 1 ersichtlich:

Tabelle 1

p [hPa]	125	100	80	60	40	25	10
O ₂ [ppm]	21	13	12	10	8	6	5

Zur Sicherheit gegen eine unerwünschte Polymerisation war vorgegeben, dass der Sauerstoffgehalt nicht unter 5 ppm sinken sollte. Als bei einem Druck von 10 hPa der Sauerstoffgehalt auf 5 ppm abgesunken war, wurde daher der Druck p nicht weiter vermindert, um den Sauerstoffgehalt nicht unter den genannten Grenzwert sinken zu lassen.

Beispiel 2: Veresterung in Anwesenheit eines Lösungsmittels

532,6 g ethoxyliertes Trimethylolpropan (OH-Zahl 680 mg KOH/g; Fa. Perstorp), 557,8 g Acrylsäure (Fa. Merck), 437,7 g Methylcyclohexan (Fa. Merck), 4,73 g Schwefelsäure (Fa. Merck) und 2,93 g Hydrochinonmonomethylether (Fa. Merck) wurden in einem 2-l-Kolben zum Sieden erhitzt. Durch das Reaktionsgemisch wurde ein Luftstrom von 25 l/h geleitet. Das während der Reaktion entstandene Wasser wurde azeotrop abdestilliert. Nach einer Reaktionszeit von 11 Stunden wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt hatte die folgenden Eigenschaften:

Säurezahl: 11 mg KOH / g
OH-Zahl: 25 mg KOH / g
Gardner-Farbzahl: 2
Wassergehalt: 0,2 %

Der im Verlauf der Reaktion wiederholt potentiometrisch ermittelte Gehalt an gelöstem Sauerstoff ist in der folgenden Tabelle 2 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit angegeben:

Tabelle 2

t [Std.]	0	2	4	6	8	10	11
O ₂ [ppm]	40	43	45	46	46	47	47

Die Messwerte zeigten, dass während des gesamten Reaktionsverlaufes immer im sicheren Bereich gearbeitet wurde, so dass besondere Maßnahmen wie etwa die Erhöhung der Durchflussrate von Luft nicht erforderlich waren.

Patentansprüche

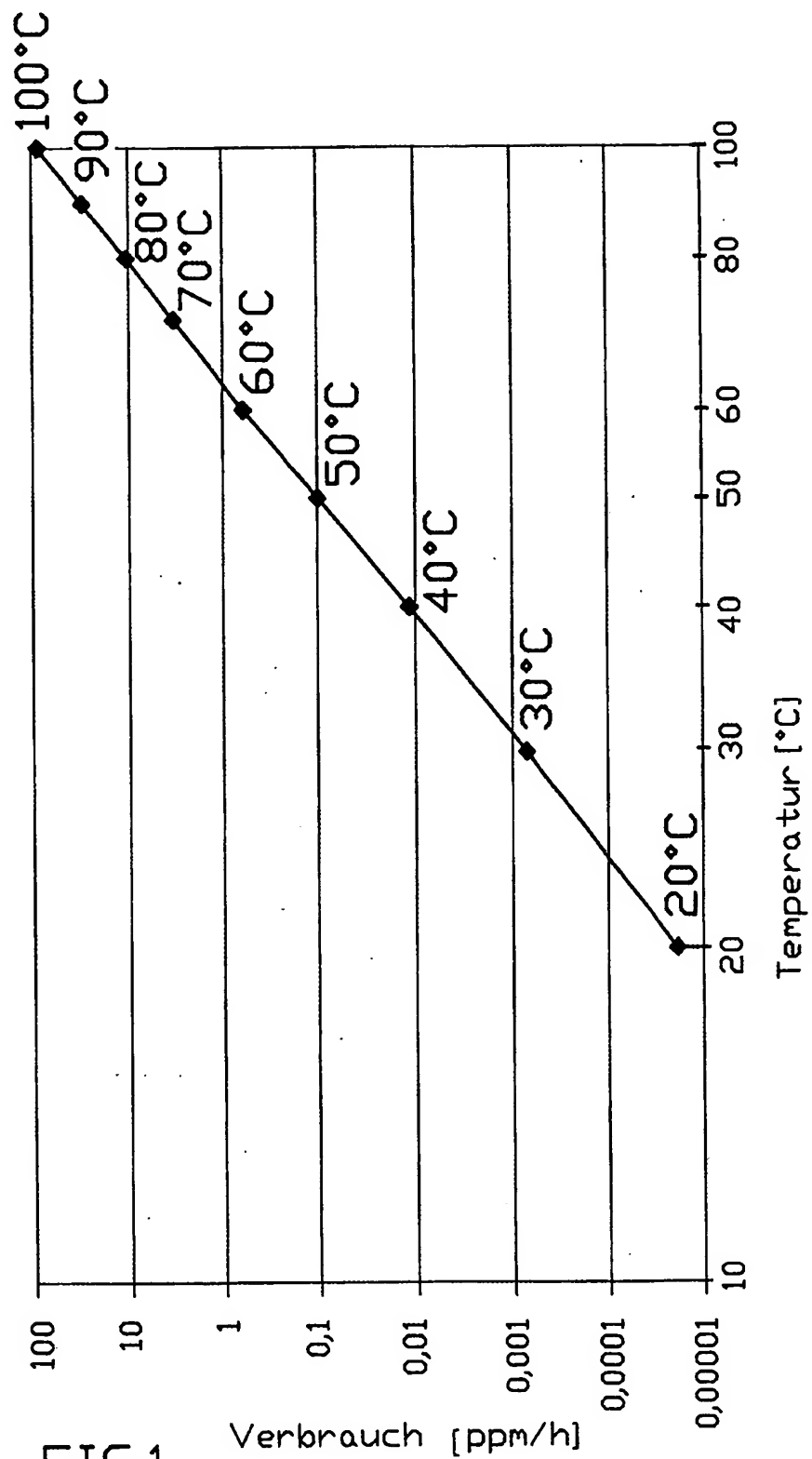
1. Verfahren zum Überwachen der Stabilität von Zusammensetzungen und Reaktionsgemischen, die vinyloge Verbindungen, insbesondere (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylate, enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff in der Zusammensetzung beziehungsweise in dem Reaktionsgemisch feststellt und mit vorgegebenen Referenzwerten vergleicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man aus dem festgestellten Gehalt an gelöstem Sauerstoff und der Verbrauchsrate für den Sauerstoff unter den vorgegebenen Bedingungen, insbesondere bei der vorgegebenen Temperatur, die Zeitdauer bis zum vollständigen Verbrauch des gelösten Sauerstoffs bestimmt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff kontinuierlich feststellt und den Vergleich des festgestellten Gehaltes mit Referenzwerten insbesondere ebenfalls kontinuierlich vornimmt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren bei laufenden Reaktionen einsetzt, die insbesondere unter vermindertem Druck durchgeführt werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff mit einem Sauerstoffsensor misst.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff amperometrisch bestimmt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff mittels Titration bestimmt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff mittels spektroskopischer Methoden, insbesondere im IR- und NIR-Spektralbereich, bestimmt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Feststellung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff innerhalb der zu untersuchenden Zusammensetzung beziehungsweise im Reaktionsgefäß vornimmt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man einen Teil der Zusammensetzung beziehungsweise des Reaktionsgemisches, insbesondere laufend, aus dem Reaktionsbehälter herausführt, durch eine Messzelle leitet, dort den Gehalt an gelöstem Sauerstoff feststellt und vorzugsweise den genannten Teil wieder in den Reaktionsbehälter zurückführt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff an mehreren unterschiedlichen Orten innerhalb der Zusammensetzung beziehungsweise innerhalb des Reaktionsgemisches feststellt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff im oberen Bereich der Flüssigphase der Zusammensetzung beziehungsweise des Reaktionsgemisches feststellt.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff im unteren Bereich der Flüssigphase der Zusammensetzung beziehungsweise des Reaktionsgemisches feststellt.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich den Sauerstoffgehalt oberhalb der Flüssigphase feststellt, insbesondere mittels eines Sensors.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Überwachung während der Herstellung von (Meth)acrylsäureestern ein- oder mehrwertiger Alkohole durch Veresterung der Reaktanden, insbesondere unter vermindertem Druck, durchführt.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No

PCT/EP 03/08105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J19/00 C07C69/54 C07C67/00 C07C67/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

COMPENDEX, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	NICOLSON ADRIAN: "Effect of O2 concentration on methacrylic acid stability" PLANT OPER PROG; PLANT/OPERATIONS PROGRESS JUL 1991, vol. 10, no. 3, July 1991 (1991-07), pages 171-183, XP008025520 the whole document --- -/--	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

'E' earlier document but published on or after the international filing date

'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 2003

Date of mailing of the international search report

18/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wilhelm, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No

PCT/EP 03/08105

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KURLAND J J: "Quantitative Aspects Of Synergistic Inhibition of Oxygen and p-Methoxyphenol in Acrylic Acid Polymerization" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, US, vol. 18, no. 3, 1980, pages 1139-1145, XP009019460 ISSN: 0360-6376 page 1141, paragraph 8 -page 1143, paragraph 2	1-15
A	US 5 322 960 A (SAKAMOTO KAZUHIKO ET AL) 21 June 1994 (1994-06-21) column 3, line 30 - line 37; table 2	15
A	EP 0 292 215 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 23 November 1988 (1988-11-23) page 5, line 36 - line 53; claims 1,8	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 03/08105

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5322960	A	21-06-1994	DE 69405801 D1	30-10-1997
			DE 69405801 T2	29-01-1998
			EP 0620206 A1	19-10-1994
			JP 2725593 B2	11-03-1998
			JP 6345681 A	20-12-1994
			KR 9710462 B1	26-06-1997
EP 0292215	A	23-11-1988	JP 1980183 C	17-10-1995
			JP 7013038 B	15-02-1995
			JP 63287748 A	24-11-1988
			JP 1113345 A	02-05-1989
			JP 1985134 C	25-10-1995
			JP 7017577 B	01-03-1995
			DE 3885151 D1	02-12-1993
			DE 3885151 T2	24-02-1994
			EP 0292215 A2	23-11-1988
			US 4916255 A	10-04-1990

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/08105

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J19/00 C07C69/54 C07C67/00 C07C67/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

COMPENDEX, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	NICOLSON ADRIAN: "Effect of 02 concentration on methacrylic acid stability" PLANT OPER PROG; PLANT/OPERATIONS PROGRESS JUL 1991, Bd. 10, Nr. 3, Juli 1991 (1991-07), Seiten 171-183, XP008025520 das ganze Dokument -/-	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wilhelm, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	KURLAND J J: "Quantitative Aspects Of Synergistic Inhibition of Oxygen and p-Methoxyphenol in Acrylic Acid Polymerization" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, US, Bd. 18, Nr. 3, 1980, Seiten 1139-1145, XP009019460 ISSN: 0360-6376 Seite 1141, Absatz 8 -Seite 1143, Absatz 2 -----	1-15
A	US 5 322 960 A (SAKAMOTO KAZUHIKO ET AL) 21. Juni 1994 (1994-06-21) Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 37; Tabelle 2 -----	15
A	EP 0 292 215 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 23. November 1988 (1988-11-23) Seite 5, Zeile 36 - Zeile 53; Ansprüche 1,8 -----	15

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patenzahlen

PCT/EP 03/08105

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5322960 A	21-06-1994	DE 69405801 D1	30-10-1997
		DE 69405801 T2	29-01-1998
		EP 0620206 A1	19-10-1994
		JP 2725593 B2	11-03-1998
		JP 6345681 A	20-12-1994
		KR 9710462 B1	26-06-1997
EP 0292215 A	23-11-1988	JP 1980183 C	17-10-1995
		JP 7013038 B	15-02-1995
		JP 63287748 A	24-11-1988
		JP 1113345 A	02-05-1989
		JP 1985134 C	25-10-1995
		JP 7017577 B	01-03-1995
		DE 3885151 D1	02-12-1993
		DE 3885151 T2	24-02-1994
		EP 0292215 A2	23-11-1988
		US 4916255 A	10-04-1990